

Pièce crue destinée à la fabrication d'un produit réfractaire fritté présentant un comportement au bullage amélioré

L'invention se rapporte à un produit réfractaire fritté alumineux, à un procédé de fabrication de ce produit réfractaire, et à une pièce crue, ou « préforme », destinée à être frittée pour obtenir ce produit réfractaire.

Parmi les produits réfractaires, on distingue les produits fondus et coulés et les produits frittés.

A la différence des produits frittés, tels que décrits par exemple dans US 2001/0019992 A1, les produits fondus et coulés comportent le plus souvent une phase vitreuse intergranulaire reliant des grains cristallisés. Les problèmes posés par les produits frittés et par les produits fondus et coulés, et les résolutions techniques adoptées pour les résoudre, sont donc généralement différents. Une composition mise au point pour fabriquer un produit fondu et coulé n'est donc pas *a priori* utilisable telle quelle pour fabriquer un produit fritté et réciproquement.

Les produits frittés sont obtenus par mélange de matières premières appropriées puis mise en forme à cru de ce mélange et cuisson de la forme crue résultante à une température et pendant un temps suffisants pour obtenir le frittage de cette forme crue. Cette cuisson peut s'effectuer dans des fours de cuisson ou bien *in situ* dans le four de verrerie pour les produits vendus crus ou non façonnés.

Les produits frittés, selon leur composition chimique et leur mode de préparation, sont destinés à des industries très variées.

Parmi les produits frittés, les produits alumine-zircone-silice, couramment appelées AZS, ainsi que les produits dits alumineux sont utilisés dans les zones des fours de fusion du verre.

Les produits tels que ceux décrits dans FR 2 552 756 au nom de Emhart Industries conviennent généralement bien. Des produits tels que le BPAL, le ZA33 ou le ZIRAL, produits et commercialisés par Saint-Gobain SefPro sont également particulièrement bien adaptés et aujourd'hui très largement utilisés. Cependant, avec certaines compositions de verre récentes, la formation de bulles a été observée. Ces bulles sont générées au contact des produits réfractaires constituant le four et sont ensuite piégées dans le verre donnant lieu à des défauts rédhibitoires.

Il existe donc un besoin pour un produit fritté induisant un phénomène de bullage réduit et utilisable dans les fours de verrerie. La présente invention vise à satisfaire ce besoin.

A cet effet, l'invention propose une pièce crue ayant la composition chimique minérale moyenne, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, suivante :

$$40 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 94 \%,$$

$$0 \% \leq \text{ZrO}_2 \leq 41 \%,$$

$$2 \% \leq \text{SiO}_2 \leq 22 \%, \text{ de préférence } 3 \% \leq \text{SiO}_2 \leq 22 \%,$$

$$1 \% < \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}.$$

Comme nous le verrons plus loin, avantageusement, les produits réfractaires frittés obtenus à partir de cette pièce crue induisent un phénomène de bullage réduit.

Selon d'autres caractéristiques préférées de l'invention :

- $\text{TiO}_2 \geq 2\%$ .
- $\text{ZrO}_2 < 35 \%$ , de préférence  $\text{ZrO}_2 < 30 \%$ .
- La teneur totale  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  est inférieure ou égale à 5%. En effet, au delà de cette valeur, les phases cristallines principales peuvent être modifiées, entraînant une dégradation d'autres propriétés des produits (résistance à la corrosion ou lâcher de défauts par exemple).
- La teneur totale en  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  est supérieure à 1%, de préférence à 2%, de préférence encore à 3%, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. Avantageusement, une teneur élevée en  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  améliore en effet le comportement au bullage du produit.
- La teneur d'au moins un oxyde parmi  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , de préférence parmi  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , de préférence encore parmi  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , est supérieure à 1%, de préférence à 2%, de préférence encore à 3%, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux.  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont les oxydes préférés parmi  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . En effet, ils permettent d'obtenir de très bons résultats à un coût réduit. En revanche, l'emploi de  $\text{Na}_2\text{O}$  peut être préjudiciable vis-à-vis de la faisabilité industrielle, la formation possible de néphéline ( $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$ ) pouvant conduire à des défauts.

L'invention se rapporte également à un produit réfractaire obtenu par frittage d'une pièce crue selon l'invention, et ayant donc une composition chimique minérale moyenne en oxydes conforme à celle d'une pièce crue selon l'invention.

En effet, la composition en oxydes du produit fritté est sensiblement égale à celles de la pièce crue et du mélange de départ.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un produit réfractaire selon l'invention dans une zone d'un four de verrerie, en particulier pour la fabrication de verre sodocalcique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un produit réfractaire fritté comportant au moins les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une pièce crue selon l'invention à partir d'un mélange de matières premières dans lequel a été ajoutée une quantité supérieure à 1 % d'un constituant constitué par un ou plusieurs des oxydes parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Na_2O$ , en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
- b) frittage de ladite pièce crue.

Avantageusement, en ajoutant une quantité supérieure à 1 % d'un constituant comportant au moins un oxyde parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Na_2O$ , on s'assure que cette quantité dépasse 1 % dans le produit fabriqué, quel que soit le taux d'impuretés des matières premières utilisées.

Par « pièce crue », on entend la pièce avant frittage. Le frittage correspond à la consolidation thermique du matériau. Il s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité et d'un retrait dimensionnel. La pièce crue est classiquement constituée d'oxydes minéraux (composition chimique minérale), d'eau et de composés organiques (liants) permettant d'assurer la tenue mécanique de la pièce. L'eau et les liants organiques sont éliminés au cours du cycle thermique de frittage.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Dans ces exemples, les matières premières employées ont été choisies parmi :

- des grains de taille comprise entre 0 et 20 mm, obtenus par broyage de produits réfractaires électrofondus tels que l'ER-1681 ou l'ER-1711, produits et commercialisés par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces produits

contiennent en pourcentage en poids, sur la base des oxydes : 32 à 54% de  $ZrO_2$ , 36 à 51% d' $Al_2O_3$ , 2 à 16% de  $SiO_2$  et 0,2 à 1,5% de  $Na_2O$  ;

- des grains d'alumine tabulaire ou électrofondue contenant plus de 99% d'alumine et dont la taille est comprise entre 40  $\mu m$  et 3,5 mm ;
- des grains de mullite fondue ou frittée, par exemple une poudre qui contient 76,5% d' $Al_2O_3$  et 22,5% de  $SiO_2$  et dont la grosseur des particules varie de 0,7 à 3 mm ;
- des produits à forte teneur en zircone, tels que la CS10 ou la CC10, commercialisées par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Ces produits contiennent plus de 99% de  $ZrO_2$  et le diamètre médian (D50) des particules de zircone est de 3,5  $\mu m$  ;
- de l'alumine réactive, ou un mélange d'alumines réactives, contenant plus de 99% d' $Al_2O_3$ , le diamètre médian des particules d'alumine réactive pouvant varier de 0,5  $\mu m$  à 3  $\mu m$  ;
- de l'alumine électrofondue dont les particules ont une taille comprise entre 0,04 et 0,5 mm ;
- de la fumée de silice commercialisée par la Société Européenne des Produits Réfractaires. Cette silice vitreuse contient plus de 93% de silice ( $SiO_2$ ) et se présente sous la forme d'une poudre dont les particules ont un diamètre médian de 1  $\mu m$  maximum. Tous nos exemples en contiennent au moins 2% ;
- un ciment hydraulique ou un mélange de différents ciments ; on préfère utiliser un ciment à forte teneur en alumine, tel que le CA25 de la société Alcoa. Le CA25 contient plus de 78% d' $Al_2O_3$  et moins de 19% de  $CaO$ .
- du zircon sous forme de sable ou bien micronisé et contenant 33% de silice,
- de l'oxyde d'yttrium, de titane, de vanadium, d'ytterbium et/ou d'antimoine de pureté supérieure à 99%,
- du carbonate de calcium  $Na_2CO_3$ .

Des blocs réfractaires frittés ont été fabriqués selon un procédé comportant classiquement les étapes suivantes :

- a) préparation d'un mélange de matières premières,
- b) formation d'une pièce crue à partir dudit mélange,
- c) frittage de ladite pièce crue.

A l'étape a), les matières premières ont été dosées de manière que le mélange ait la composition chimique minérale pondérale moyenne désirée, puis mélangées en présence d'eau et d'au moins un dispersant, par exemple un phosphate de sodium.

Le mélange a ensuite été coulé dans un moule de dimensions 230 mm x 114 mm x 64 mm de manière à former une pièce crue ayant une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être manipulée.

La pièce crue a alors été frittée à une température comprise entre 1300°C et 1500°C, de manière à former un bloc réfractaire.

Sur les différents exemples de blocs réalisés, des échantillons ont été prélevés pour réaliser des tests de bullage. L'échantillon de produit réfractaire constitue un creuset dont l'épaisseur des parois est de 5 mm, de diamètre intérieur de 30 mm.

Dans ce test, l'échantillon contient du verre. Le type de verre est indiqué dans le tableau 1. Il peut s'agir d'un verre sodocalcique classique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

Le creuset contenant le verre est ensuite porté à la température souhaitée (1250°C pour le SCC et 1150-1250°C pour le verre SCEB) sous air pendant 30 heures pour reproduire les conditions de température et d'atmosphère caractéristiques des conditions d'utilisation industrielles.

On mesure ensuite l'indice de bullage (IB), compris entre 1 (minimum de bullage) et 10 (bullage intense), correspondant au nombre de bulles de gaz emprisonnées dans le verre après refroidissement. L'indice de bullage est considéré comme bon s'il est inférieur ou égal à 5.

L'analyse chimique de différents produits testés et les résultats des tests sont donnés dans le tableau 1. L'analyse est une analyse chimique moyenne, donnée en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux. Le complément correspond à CaO et aux impuretés telles que MgO, K<sub>2</sub>O et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau 1

Test	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Ajout	Ajout (%)	Verre	IB
1	75,5	10,5	12,5		0	SCEB	9
2	75,0	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	SCEB	9
3	74,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCEB	5
4	74,0	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	SCEB	4
5	73,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	2
6	72,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	2
7	71,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	SCEB	2
8	70,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	SCEB	2
9	70,0	19,0	10,0		0	SCEB	9
10	68,0	19,0	10,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
11	67,0	19,0	10,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	5
12	53,0	28,5	16,0		0	SCEB	6
13	51,0	28,5	16,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
14	93,0	0,0	6,0		0	SCEB	8
15	91,5	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	SCEB	5
16	91,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
17	91,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	5
18	90,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	5
19	89,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	SCEB	5
20	93,0	0,0	6,0		0	SCC	6
21	92,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCC	5
22	91,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCC	5
23	90,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCC	4
24	89,0	0,0	6,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	SCC	4
25	48,0	30,0	20,0		0	SCEB	7
26	46,0	30,0	20,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	3
27	45,0	30,0	20,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
28	45,0	28,0	22,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
29	42,0	33,0	20,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3

Tableau 1 (suite)

Test	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Ajout	Ajout (%)	Verre	IB
30	91,5	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	1,5	SCEB	7
31	91,0	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	2	SCEB	5
32	90,0	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	3	SCEB	3
33	88,5	0,0	6,0	TiO <sub>2</sub>	4,5	SCEB	3
34	40,0	32,0	22,0	TiO <sub>2</sub>	4,0	SCEB	4
35	92,0	0,0	6,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	SCEB	5
36	90,0	0,0	6,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	2
37	89,0	0,0	6,0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	SCEB	2
38	91,5	0,0	6,0	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	SCEB	4
39	90,5	0,0	6,0	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	SCEB	4
40	91,0	0,0	6,0	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	SCEB	4
41	90,0	0,0	6,0	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	SCEB	3
42	92,0	0,0	6,0	Na <sub>2</sub> O	1,0	SCEB	5
43	90,5	0,0	6,0	Na <sub>2</sub> O	2,5	SCEB	5
44	93,0	0,0	4,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	SCC	4
45	94,0	0,0	4,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCC	5
46	90,0	0,0	5,0	TiO <sub>2</sub>	4,0	SCEB	3
47	71,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)+TiO <sub>2</sub> (2)	4,0	SCEB	2
48	70,5	10,5	12,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)+Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	5,0	SCEB	2
49	98,5	0,0	5,0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,5)+Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	4,5	SCEB	3
50	40	40	15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	3
51	42	37	16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	SCEB	4
52	95	0	3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCC	5
53	96,7	0	2,3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	SCEB	6
54	95,7	0	2,3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCEB	3
55	94,7	0	2,3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	2
56	96,7	0	2,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	SCEB	6
57	95,7	0	2,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	SCEB	4
58	94,7	0	2,7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	SCEB	2

Ces exemples permettent de constater qu'un ajout total d'un ou plusieurs des oxydes  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ , et  $Na_2O$  au-delà de 1 % et, de préférence, au delà de 1,5% permet de réduire le bullage et ainsi de diminuer considérablement la formation de défauts dans le verre.

L'introduction de  $Sb_2O_3$  est rendue difficile à cause de sa volatilisation partielle lors du frittage.  $Yb_2O_3$  est un composé très cher par rapport aux autres oxydes de la composition. Par ailleurs,  $TiO_2$  présente, dans certains cas, un risque de coloration du verre et pourrait agir sur le frittage. Pour ces raisons,  $Y_2O_3$  est l'ajout préféré pour réduire le bullage. Les exemples montrent que son influence est optimale pour une teneur comprise entre 1,5 et 2,5%.

La comparaison des exemples 14 et 30 permet de constater que l'ajout de 1,5% de  $TiO_2$  a un effet positif sur l'indice de bullage. La comparaison des exemples 30 et 31 montre cependant qu'une teneur en  $TiO_2$  supérieure à 2 % est préférable quand  $TiO_2$  constitue le seul oxyde parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ , et  $Na_2O$  à avoir été ajouté.

L'analyse cristallographique des produits de l'invention révèle une phase principale de corindon, éventuellement associée à de la mullite et de la zirconne.

Par ailleurs, lorsque la zirconne est présente, on trouve de la zirconne sous forme monoclinique ou quadratique. Ainsi, les teneurs en  $Y_2O_3 + V_2O_5 + TiO_2 + Sb_2O_3 + Yb_2O_3 + Na_2O$  de l'invention sont-elles insuffisantes pour stabiliser complètement la zirconne. De plus, on constate que ces oxydes permettent de diminuer le bullage sur des produits alumineux ne contenant pas de zirconne. L'invention n'est donc pas liée à une stabilisation de la zirconne.

Sans être lié par aucune théorie, la Demanderesse explique les performances des produits selon l'invention de la manière suivante.

La mullite dans la fraction fine pourrait entraîner une modification des propriétés de conduction du produit, en particulier de sa fraction fine (grains inférieurs à 50  $\mu m$ ), par création de nouvelles phases ou par limitation de phases existantes dans le produit de référence (par exemple la mullite). La présence, dans la pièce crue, d'un ou plusieurs des oxydes parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Na_2O$  permettrait de limiter avantageusement la disponibilité de l'alumine et/ou la silice susceptible de réagir pour former de la mullite dans la fraction fine.



Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit et représenté fourni à titre d'exemple illustratif et non limitatif.

REVENDEICATIONS

1. Pièce crue ayant la composition chimique minérale moyenne suivante, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux :  
 $40 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 94 \%$ ,  
 $0 \% \leq \text{ZrO}_2 \leq 41 \%$ ,  
 $2 \% \leq \text{SiO}_2 \leq 22 \%$ ,  
 $1 \% < \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ .
2. Pièce crue selon la revendication 1, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $3 \% \leq \text{SiO}_2$
3. Pièce crue selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $\text{TiO}_2 \geq 2\%$ .
4. Pièce crue selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \leq 5\%$ .
5. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} > 2\%$ .
6. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} > 3\%$ .
7. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  est supérieure à 1 %.
8. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,

d'au moins un oxyde parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Na_2O$  est supérieure à 2 %.

9. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux, d'au moins un oxyde parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Na_2O$  est supérieure à 3 %.

10. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $Y_2O_3 \geq 1\%$ .

11. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $Y_2O_3 \geq 2\%$ .

12. Pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,  
 $Y_2O_3 \geq 3\%$ .

13. Produit réfractaire fritté obtenu par frittage d'une pièce crue selon l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Utilisation d'un produit réfractaire fritté selon la revendication 13 dans une zone terminale d'un four de verrerie, en particulier pour la fabrication de verre sodocalcique (SCC) ou extra-blanc (SCEB).

15. Procédé de fabrication d'un produit réfractaire fritté comportant au moins les étapes successives suivantes :

- a) préparation d'une pièce crue selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 à partir d'un mélange de matières premières dans lequel a été ajoutée une quantité supérieure à 1 % d'un constituant constitué par un ou plusieurs des oxydes parmi  $Y_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Na_2O$ , en pourcentage en poids sur la base des oxydes minéraux,
- b) frittage de ladite pièce crue.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002210

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/106 C04B35/109 C04B35/119 C04B35/18 C04B35/19  
C04B35/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/019992 A1 (CERTAIN EMMANUEL JEAN-MARIE ET AL) 6 September 2001 (2001-09-06) Abrégé, Tableau 1, paragraphs 0002, 0005, 0016 et 0017	1-4, 7
X	GB 2 147 287 A (EMHART IND) 9 May 1985 (1985-05-09) page 1, lines 33-36 - page 2, lines 15-20; claim 7	1-4, 13-15
X	US 2002/013212 A1 (COLOZZI THIERRY BRUNO JACQUES ET AL) 31 January 2002 (2002-01-31) Table 1, Samples No: 3,10,13,15; Paragraph 0056	1,2,4-9, 14
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2005

Date of mailing of the international search report

31/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vathilakis, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR2004/002210

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 38 42 280 A (CORHART REFRACTORIES CO) 29 June 1989 (1989-06-29) Page 2, l. 42-44; Page 3, l. 30-32; Revendication 2 -----	1
A	US 4 308 067 A (GUIGONIS JACQUES ET AL) 29 December 1981 (1981-12-29) column 1, lines 4-42; claim 6 -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001019992	A1	06-09-2001	FR 2804425 A1	03-08-2001
			AT 273941 T	15-09-2004
			CA 2333251 A1	31-07-2001
			CN 1319572 A	31-10-2001
			DE 60104913 D1	23-09-2004
			EP 1122224 A2	08-08-2001
			HU 0100248 A2	28-09-2001
			JP 2001220249 A	14-08-2001
GB 2147287	A	09-05-1985	AU 574720 B2	14-07-1988
			AU 3368684 A	04-04-1985
			DE 3435002 A1	25-04-1985
			FR 2552756 A1	05-04-1985
			IT 1181220 B	23-09-1987
			JP 60090867 A	22-05-1985
US 2002013212	A1	31-01-2002	FR 2810315 A1	21-12-2001
			AT 274481 T	15-09-2004
			AU 773476 B2	27-05-2004
			AU 5392801 A	03-01-2002
			BR 0102479 A	19-02-2002
			CA 2351114 A1	20-12-2001
			CN 1330053 A	09-01-2002
			DE 60105092 D1	30-09-2004
			EP 1167320 A1	02-01-2002
			HU 0102419 A2	28-01-2002
			ID 30523 A	20-12-2001
			JP 2002037678 A	06-02-2002
			ZA 200104996 A	07-01-2002
DE 3842280	A	29-06-1989	DE 3842280 A1	29-06-1989
			FR 2624851 A1	23-06-1989
			JP 1192761 A	02-08-1989
			US 4992396 A	12-02-1991
US 4308067	A	29-12-1981	FR 2458520 A1	02-01-1981
			CA 1141397 A1	15-02-1983
			DE 3065873 D1	19-01-1984
			EP 0021936 A1	07-01-1981
			ES 8204401 A1	01-08-1982
			JP 1269968 C	25-06-1985
			JP 56005381 A	20-01-1981
			JP 58046475 B	17-10-1983
			MX 154741 A	08-12-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002210

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    C04B35/106    C04B35/109    C04B35/119    C04B35/18    C04B35/19 C04B35/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2001/019992 A1 (CERTAIN EMMANUEL JEAN-MARIE ET AL) 6 septembre 2001 (2001-09-06) Abrégé, Tableau 1, paragraphes 0002, 0005, 0016 et 0017	1-4, 7
X	GB 2 147 287 A (EMHART IND) 9 mai 1985 (1985-05-09) page 1, ligne 33-36 - page 2, ligne 15-20; revendication 7	1-4, 13-15
X	US 2002/013212 A1 (COLOZZI THIERRY BRUNO JACQUES ET AL) 31 janvier 2002 (2002-01-31) Table 1, Samples No: 3,10,13,15; Paragraph 0056	1, 2, 4-9, 14
----- -/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19 janvier 2005</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">31/01/2005</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Vathilakis, S</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/002210

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 38 42 280 A (CORHART REFRACTORIES CO) 29 juin 1989 (1989-06-29) Page 2, l. 42-44; Page 3, l. 30-32; Revendication 2 -----	1
A	US 4 308 067 A (GUIGONIS JACQUES ET AL) 29 décembre 1981 (1981-12-29) colonne 1, ligne 4-42; revendication 6 -----	1-14



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/002210

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001019992	A1	06-09-2001	FR 2804425 A1	03-08-2001
			AT 273941 T	15-09-2004
			CA 2333251 A1	31-07-2001
			CN 1319572 A	31-10-2001
			DE 60104913 D1	23-09-2004
			EP 1122224 A2	08-08-2001
			HU 0100248 A2	28-09-2001
			JP 2001220249 A	14-08-2001
GB 2147287	A	09-05-1985	AU 574720 B2	14-07-1988
			AU 3368684 A	04-04-1985
			DE 3435002 A1	25-04-1985
			FR 2552756 A1	05-04-1985
			IT 1181220 B	23-09-1987
			JP 60090867 A	22-05-1985
US 2002013212	A1	31-01-2002	FR 2810315 A1	21-12-2001
			AT 274481 T	15-09-2004
			AU 773476 B2	27-05-2004
			AU 5392801 A	03-01-2002
			BR 0102479 A	19-02-2002
			CA 2351114 A1	20-12-2001
			CN 1330053 A	09-01-2002
			DE 60105092 D1	30-09-2004
			EP 1167320 A1	02-01-2002
			HU 0102419 A2	28-01-2002
			ID 30523 A	20-12-2001
			JP 2002037678 A	06-02-2002
			ZA 200104996 A	07-01-2002
DE 3842280	A	29-06-1989	DE 3842280 A1	29-06-1989
			FR 2624851 A1	23-06-1989
			JP 1192761 A	02-08-1989
			US 4992396 A	12-02-1991
US 4308067	A	29-12-1981	FR 2458520 A1	02-01-1981
			CA 1141397 A1	15-02-1983
			DE 3065873 D1	19-01-1984
			EP 0021936 A1	07-01-1981
			ES 8204401 A1	01-08-1982
			JP 1269968 C	25-06-1985
			JP 56005381 A	20-01-1981
			JP 58046475 B	17-10-1983
			MX 154741 A	08-12-1987